

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C07D 201/08	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/67214 (43) Date de publication internationale: 29 décembre 1999 (29.12.99)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/01524</p> <p>(22) Date de dépôt international: 24 juin 1999 (24.06.99)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 98/08258 25 juin 1998 (25.06.98) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHODIA FIBER AND RESIN INTERMEDIATES (FR/FR); 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): BOCQUENET, Géraud [FR/FR]; 17, le Verger Sud, F-69360 Communay (FR). CHIARELLI, Henri [FR/FR]; Lotissement Vialarzu, Rue du 30 Mai 1944, F-69360 Communay (FR). LECONTE, Philippe [FR/FR]; 43, rue Sainte-Beuve, F-69330 Meyzieu (FR).</p> <p>(74) Mandataire: ESSON, Jean-Pierre; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, C.R.I.T.-Carrières, Boîte postale 62, F-69192 Saint-Pons Cedex (FR).</p>	<p>(81) Etats désignés: BR, BY, CA, CN, CZ, ID, IN, JP, KR, PL, RO, RU, SG, SK, UA, US, VN, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p>	
<p>(54) Title: METHOD FOR EVAPORATING AMINONITRILE</p> <p>(54) Titre: PROCEDE DE VAPORISATION D'AMINONITRILE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns a method for evaporating aminonitrile and water in conditions limiting or eliminating the formation of heavy by-products in particular amino-carboxylic acid oligomers. To avoid said inconvenience, said method for evaporating aminonitrile and water is characterised in that the water in vapour state serves as balance gas for evaporation.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>La présente invention concerne la vaporisation d'aminonitrile et d'eau dans des conditions limitant ou éliminant la formation de sous-produits lourds notamment d'oligomères d'acide amino-carboxylique. Pour éviter cet inconvénient, il a maintenant été trouvé un procédé de vaporisation d'aminonitrile et d'eau, caractérisé en ce que l'eau à l'état de vapeur sert de gaz vecteur à la vaporisation.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce			TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	B Brésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kénya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun			PL	Pologne		
CN	Chine	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CU	Cuba	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DK	Danemark	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
EE	Estonie	LR	Libéria	SG	Singapour		

PROCEDE DE VAPORISATION D'AMINONITRILE

La présente invention concerne la vaporisation d'aminonitrile et d'eau dans des conditions limitant ou éliminant la formation de sous-produits lourds notamment d'oligomères d'acide amino-carboxylique.

La réaction entre un aminonitrile et l'eau conduit à la formation de lactame, en particulier du caprolactame dans le cas de la mise en oeuvre d'amino-6 capronitrile.

Cette réaction peut être réalisée en phase liquide à chaud et sous une pression élevée. Elle peut également être effectuée en phase vapeur. Pour ce deuxième mode de réalisation, il est donc nécessaire de transformer l'aminonitrile et l'eau à l'état de vapeur. A titre d'exemples de réalisation d'hydrolyse d'aminonitrile en phase vapeur, on peut se référer notamment au brevet EP-A-0 659 741 et à la demande internationale WO-A-96/22974.

Le choix du mode de vaporisation de l'aminonitrile et de l'eau n'est pas trivial.

En effet, il peut être envisagé de réaliser un mélange liquide eau/aminonitrile, puis de chauffer ce mélange à une température suffisante pour vaporiser les deux constituants. On observe alors la formation de composés lourds à fonction amide ou acide carboxylique salifiée (oligomères). Ces composés sont susceptibles de se fixer au moins en partie sur le catalyseur et ainsi de diminuer sa durée de vie. D'autre part, ils se déposent dans l'appareillage et l'encrassent. Cela nécessite le nettoyage périodique dudit appareillage, donc l'arrêt de l'installation de manière relativement fréquente, avec toutes les conséquences économiques que l'on imagine.

Une autre technique envisageable serait de vaporiser séparément les flux d'aminonitrile et d'eau. Il a été constaté par la Demanderesse qu'aux températures nécessaires pour vaporiser l'aminonitrile, celui-ci se dégrade en proportions non négligeables, pour donner un composé de type amidine ou polyamidine (condensation de plusieurs molécules d'aminonitrile avec élimination d'ammoniac).

Pour éviter ces différents inconvénients, il a maintenant été trouvé un procédé de vaporisation d'aminonitrile et d'eau, caractérisé en ce que l'eau à l'état de vapeur sert de gaz vecteur pour cette vaporisation.

La dégradation de l'aminonitrile dépend de la température d'évaporation et du temps de séjour du liquide pendant son évaporation. Ainsi dans le procédé de l'invention, le temps de séjour du liquide est minimisé par la technologie de l'évaporateur, et l'eau à l'état de vapeur diminue la pression partielle de l'aminonitrile, ce qui abaisse sa température d'évaporation.

Le rapport molaire eau/aminonitrile peut varier très largement dans le procédé de l'invention. Il dépend essentiellement du procédé d'hydrolyse cyclisante dans lequel les réactifs seront engagés. Ce rapport molaire entre l'eau et l'aminonitrile engagés se situe

habituellement entre 0,5 et 100 et de préférence entre 1 et 20. La valeur supérieure de ce rapport n'est pas critique pour l'invention, mais des rapports plus élevés n'ont guère d'intérêt pour la réaction d'hydrolyse, pour des questions économiques.

- 5 De manière générale, la vapeur d'eau sera à une température de 120°C à 600°C et de préférence de 200°C à 550°C.

L'aminonitrile sera généralement mis en oeuvre à une température de 20°C à 300°C. De préférence, cette température sera de 100°C à 250°C.

Le mélange aminonitrile/vapeur d'eau est porté rapidement dans un échangeur thermique, à une température où la vaporisation du mélange est totale.

- 10 Cette température peut être le cas échéant celle à laquelle sera réalisée la réaction entre l'aminonitrile et l'eau. Une telle température de réaction se situe habituellement entre 200°C et 450°C et de préférence entre 250°C et 400°C.

La pression absolue à laquelle est réalisée la vaporisation de l'aminonitrile est généralement de 0,1 à 3 bar.

- 15 L'aminonitrile utilisé dans le procédé de l'invention est plus particulièrement un aminonitrile aliphatique, linéaire ou ramifié, ayant de 3 à 12 atomes de carbone.

A titre d'exemples, on peut citer plus particulièrement les aminonitriles aliphatiques provenant de l'hydrogénation en fonction amine primaire d'une des deux fonctions nitriles des dinitriles tels que l'adiponitrile, le méthylglutaronitrile,
20 l'éthylsuccinonitrile, le diméthylsuccinonitrile, le malononitrile, le succinonitrile, le glutaronitrile, le dodécanedinitrile.

L'aminonitrile le plus important est l'amino-6 capronitrile dont l'hydrolyse cyclisante conduit au caprolactame, dont la polymérisation fournit le polyamide 6.

- 25 Par commodité, dans ce qui suit, on pourra se référer plus particulièrement à l'amino-6 capronitrile (ou ACN).

La mise en oeuvre du procédé est réalisée à l'aide d'un système sans rétention de liquide.

- 30 Les technologies qui peuvent être retenues pour limiter le temps de séjour du produit en phase liquide pendant l'évaporation sont de deux types :

- évaporation en film de l'aminonitrile sur une surface chauffée,
- évaporation d'un brouillard d'aminonitrile au moins partiellement liquide dans la vapeur d'eau surchauffée; dans ce cas les contacts liquide/paroi chaude sont remplacés par un contact gaz/gouttes de liquide.

- 35 Dans le cas d'une évaporation en film sur une surface chauffée, la chaleur nécessaire à l'évaporation est amenée d'une part par la chaleur sensible de la vapeur et de l'aminonitrile et d'autre part par transfert de chaleur au travers de la surface d'évaporation. L'évaporateur est du type évaporateur à film tombant.

La distribution du liquide sur les tubes de l'évaporateur peut se faire selon les systèmes de distribution généralement utilisés dans ce type de technologie :

- alimentation de l'aminonitrile au moins partiellement liquide sur la plaque tubulaire, puis distribution de cet aminonitrile dans chaque tube,
 - 5 - distribution de l'aminonitrile au moins partiellement liquide dans chaque tube par pulvérisation en brouillard de ce dernier au dessus de la plaque tubulaire ;
- cette technologie présente par rapport à la précédente l'avantage de diminuer encore le temps de séjour en phase liquide à haute température ; la pulvérisation du liquide peut se faire par l'intermédiaire d'une buse alimentée par le liquide uniquement ou mieux par une
- 10 buse alimentée simultanément par le liquide et la vapeur d'eau.

Dans le cas d'une évaporation en brouillard par contact gaz/gouttes de liquide, la chaleur est totalement apportée par la chaleur sensible des deux constituants, l'aminonitrile au moins partiellement en phase liquide et l'eau en phase vapeur.

- La température de la vapeur d'eau et celle de l'aminonitrile au moins partiellement
- 15 liquide sont choisies de telle façon que le brouillard obtenu soit à une température égale ou supérieure au point de rosée du mélange eau/aminonitrile constituant ledit brouillard. Le point de rosée dépend bien évidemment du rapport eau/aminonitrile et est facilement déterminé pour le rapport choisi.

- Ainsi, à titre d'exemple, à pression atmosphérique, le point de rosée est de 180°C
- 20 pour un rapport molaire eau/amino-6 capronitrile (ACN) de 4, de 110°C pour un rapport molaire eau/ACN de 56, de 210°C pour un rapport eau/ACN de 1 et de 230°C pour l'ACN pur.

- Cette évaporation en brouillard par contact gaz/gouttes de liquide peut être monoétagée ou multiétagée. Dans le cas où l'évaporation est monoétagée,
- 25 la température de l'aminonitrile et de la vapeur d'eau sont telles que la vaporisation du liquide peut être totale ou partielle. Si l'évaporation est multiétagée, le flux d'aminonitrile, préchauffé à 230°C, par exemple, est subdivisé en plusieurs parties, trois ou quatre ; la première partie de ce liquide est mélangée à la vapeur d'eau surchauffée, à 300°C par exemple, de telle manière que la totalité du liquide se vaporise, la température du
- 30 mélange baissant simultanément aux environs du point de rosée du fait de la vaporisation. Le mélange à l'état vapeur est ensuite surchauffé, à 300°C par exemple, puis remélangé à la seconde partie du liquide qui se vaporise à son tour; le processus est répété autant de fois que nécessaire pour obtenir la vaporisation totale du liquide. Dans ce procédé, le brouillard de liquide est généré à chaque étage par des buses de
- 35 pulvérisation, le mélange étant ensuite réalisé dans un volume suffisant pour assurer la vaporisation totale du liquide.

Le système de vaporisation de l'aminonitrile sera choisi de préférence de telle façon que la durée de présence d'aminonitrile liquide dans ledit système, comprenant le préchauffage dudit aminonitrile, soit inférieur ou égal à une minute, préférentiellement inférieur ou égal à 5 secondes.

5 Les exemples qui suivent illustrent la présente invention.

EXEMPLE 1

200 g/h d' amino-6 capronitrile (ACN) préchauffé à 230°C et 129 g/h de vapeur d'eau à 300°C sont injectés au travers d'une buse de 1 mm.

10 Le brouillard ainsi formé est vaporisé, puis surchauffé à 300°C à l'aide d'un échangeur, avant d'alimenter un réacteur d'hydrolyse contenant 162 g d'alumine, ledit réacteur étant maintenu à 300°C.

15 Sur plus de 400 h de fonctionnement, aucun encrassement du réacteur, ni aucune diminution de l'activité catalytique (mesurée par le taux de transformation de l'ACN à débit constant égal à 99 %) n'ont été constatés.

ESSAI COMPARATIF 1

329 g/h d'un mélange ACN/eau à 61 % en poids d'ACN sont alimentés dans un évaporateur de 200 ml chauffé à 300°C.

20 Le mélange gazeux sortant de l'évaporateur est envoyé dans un réacteur d'hydrolyse contenant 162 g d'alumine, ledit réacteur étant maintenu à 300°C.

L'essai est arrêté après 172 h de fonctionnement. Pendant cette période, le taux de transformation de l'ACN est passé de 99 % à 95 %.

25 Après démontage de l'appareillage, on constate la présence d'un solide (polyamide 6) à l'intérieur de l'évaporateur, ainsi qu'à l'entrée du réacteur d'hydrolyse (25 % de la hauteur du contenu dudit réacteur sont pris en masse).

REVENDEICATIONS

1 - Procédé de vaporisation d'aminonitrile et d'eau, caractérisé en ce que l'eau à l'état de vapeur sert de gaz vecteur pour la vaporisation.

5

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la vapeur d'eau est mise en oeuvre à une température de 120°C à 600°C et de préférence de 200°C à 550°C.

10

3 - Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'aminonitrile est mis en oeuvre à une température de 20°C à 300°C et de préférence de 100°C à 250°C.

15

4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que le mélange d'aminonitrile dans la vapeur d'eau obtenu est porté rapidement dans un échangeur thermique, à une température où la vaporisation du mélange est totale.

20

5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que le mélange d'aminonitrile dans la vapeur d'eau obtenu est porté à la température de réaction entre l'aminonitrile et l'eau, de préférence à une température de 200°C à 450°C et plus préférentiellement de 250°C à 400°C.

25

6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'aminonitrile est un aminonitrile aliphatique, linéaire ou ramifié, ayant de 3 à 12 atomes de carbone.

30

7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'aminonitrile provient de l'hydrogénation en fonction amine primaire de l'une des deux fonctions nitriles d'un dinitrile choisi parmi l'adiponitrile, le méthylglutaronitrile, l'éthylsuccinonitrile, le diméthylsuccinonitrile, le malononitrile, le succinonitrile, le glutaronitrile, le dodécanedinitrile et est de préférence l'amino-6 capronitrile.

35

8 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la vaporisation de l'aminonitrile est réalisée sous une pression absolue de 0,1 à 3 bar.

9 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre avec un système sans rétention de liquide.

10 - Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'on utilise l'une des technologies suivantes :

- évaporation en film de l'aminonitrile sur une surface chauffée, dans un évaporateur de type film tombant ;
- 5 - évaporation d'un brouillard d'aminonitrile au moins partiellement liquide dans la vapeur d'eau surchauffée.

11 - Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que la distribution de l'aminonitrile sur les tubes que comporte l'évaporateur à film tombant est effectuée par :

- 10 - alimentation de l'aminonitrile au moins partiellement liquide sur la plaque tubulaire, puis distribution de cet aminonitrile dans chaque tube,
- distribution de l'aminonitrile au moins partiellement liquide dans chaque tube par pulvérisation en brouillard de ce dernier au dessus de la plaque tubulaire.

- 15 12 - Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'évaporation d'un brouillard d'aminonitrile au moins partiellement liquide dans la vapeur d'eau surchauffée est monoétagée ou multiétagée.

- 20 13 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que le système de vaporisation de l'aminonitrile est choisi de telle façon que la durée de présence d'aminonitrile liquide dans ledit système soit inférieur ou égal à une minute, préférentiellement inférieur ou égal à 5 secondes.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PC/FR 99/01524

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C07D201/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07D C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 151 440 A (BASF AG) 14 August 1985 (1985-08-14) the whole document	1-13
Y	DE 19 44 910 A (TEIJIN LTD.) 9 April 1970 (1970-04-09) claims	1-13
A	FR 2 755 132 A (RHODIA FIBER AND RESIN INTERMEDIATES) 30 April 1998 (1998-04-30) the whole document	1-13
A	US 4 628 085 A (MARES FRANK ET AL) 9 December 1986 (1986-12-09) the whole document	1-13
-/-		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 September 1999

Date of mailing of the international search report

21/09/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Chouly, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC1/FR 99/01524

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96 22974 A (RHONE POULENC FIBRES ;COTTING MARIE CHRISTINE (FR); LAURENT GILBER) 1 August 1996 (1996-08-01) cited in the application claims -----	1-13
A	EP 0 659 741 A (RHONE POULENC CHIMIE) 28 June 1995 (1995-06-28) cited in the application the whole document -----	1-13
P, Y	WO 98 37063 A (GUIT RUDOLF PHILIPPUS MARIA ;BUIJS WIM (NL); DSM NV (NL); AGTERBER) 27 August 1998 (1998-08-27) the whole document, in particular page 8 -----	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(Information on patent family members)

International Application No.

PC 1/FR 99/01524

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0151440 A	14-08-1985	DE 3403574 A	08-08-1985
		DE 3566253 A	22-12-1988
		US 4599199 A	08-07-1986
DE 1944910 A	09-04-1970	CH 517749 A	15-01-1972
		FR 2017388 A	22-05-1970
		GB 1268869 A	29-03-1972
		US 3658810 A	25-04-1972
		NL 6913502 A	06-03-1970
FR 2755132 A	30-04-1998	EP 0938473 A	01-09-1999
		WO 9817641 A	30-04-1998
US 4628085 A	09-12-1986	NONE	
WO 9622974 A	01-08-1996	FR 2729949 A	02-08-1996
		BR 9606939 A	23-12-1997
		CA 2211015 A	01-08-1996
		CN 1169146 A	31-12-1997
		EP 0805801 A	12-11-1997
		JP 10506123 T	16-06-1998
EP 0659741 A	28-06-1995	FR 2714379 A	30-06-1995
		CA 2138884 A	24-06-1995
		CN 1107841 A	06-09-1995
		JP 2769983 B	25-06-1998
		JP 8034772 A	06-02-1996
		SG 43113 A	17-10-1997
		US 5493021 A	20-02-1996
WO 9837063 A	27-08-1998	EP 0860431 A	26-08-1998
		AU 6006198 A	09-09-1998

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der. No Internationale No
PC1/FR 99/01524

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C07D201/08

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C07D C07C

Documentation consultée outre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 0 151 440 A (BASF AG) 14 août 1985 (1985-08-14) le document en entier ---	1-13
Y	DE 19 44 910 A (TEIJIN LTD.) 9 avril 1970 (1970-04-09) revendications ---	1-13
A	FR 2 755 132 A (RHODIA FIBER AND RESIN INTERMEDIATES) 30 avril 1998 (1998-04-30) le document en entier ---	1-13
A	US 4 628 085 A (MARES FRANK ET AL) 9 décembre 1986 (1986-12-09) le document en entier ---	1-13
	-/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en encre

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

13 septembre 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

21/09/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Chouly, J

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Recherche internationale No

PC1/FR 99/01524

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 96 22974 A (RHONE POULENC FIBRES ;COTTING MARIE CHRISTINE (FR); LAURENT GILBER) 1 août 1996 (1996-08-01) cité dans la demande revendications ----	1-13
A	EP 0 659 741 A (RHONE POULENC CHIMIE) 28 juin 1995 (1995-06-28) cité dans la demande le document en entier ----	1-13
P,Y	WO 98 37063 A (GUIT RUDOLF PHILIPPUS MARIA ;BUIJS WIM (NL); DSM NV (NL); AGTERBER) 27 août 1998 (1998-08-27) le document en entier, en particulier page 8 -----	1-13

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Der. te internationale No
PC1/FR 99/01524

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevets	Date de publication
EP 0151440 A	14-08-1985	DE 3403574 A	08-08-1985
		DE 3566253 A	22-12-1988
		US 4599199 A	08-07-1986
DE 1944910 A	09-04-1970	CH 517749 A	15-01-1972
		FR 2017388 A	22-05-1970
		GB 1268869 A	29-03-1972
		US 3658810 A	25-04-1972
		NL 6913502 A	06-03-1970
FR 2755132 A	30-04-1998	EP 0938473 A	01-09-1999
		WO 9817641 A	30-04-1998
US 4628085 A	09-12-1986	AUCUN	
WO 9622974 A	01-08-1996	FR 2729949 A	02-08-1996
		BR 9606939 A	23-12-1997
		CA 2211015 A	01-08-1996
		CN 1169146 A	31-12-1997
		EP 0805801 A	12-11-1997
		JP 10506123 T	16-06-1998
EP 0659741 A	28-06-1995	FR 2714379 A	30-06-1995
		CA 2138884 A	24-06-1995
		CN 1107841 A	06-09-1995
		JP 2769983 B	25-06-1998
		JP 8034772 A	06-02-1996
		SG 43113 A	17-10-1997
		US 5493021 A	20-02-1996
WO 9837063 A	27-08-1998	EP 0860431 A	26-08-1998
		AU 6006198 A	09-09-1998

